

XP-002271891

AN - 1992-295083 [36]

A - [001] 014 02& 029 03- 038 075 143 144 151 155 163 166 169 170 173 174

208 289 331 369 381 387 402 428 456 459 460 476 50- 502 504 516 523
541 542 575 577 578 59& 604 608 633 637 662 721 722

AP - JP19900334468 19901130; [Previous Publ. JP4201431] ; JP19900334468
19901130

CPY - POPL

DC - A23 A32

ES - CPI

IC - B29C51/10 ; B29C51/42 ; B29D22/00 ; B29K67/00 ; B29L22/00

KS - 0004 0006 0016 0037 0226 0229 1291 1323 1329 1335 1462 2368 2371 2399
2413 2459 2463 2464 2522 2545 2595 2604 2642 2663 2667 2669 2756 2774
2775 2780 3290

MC - A05-E04B A09-A02 A11-B08B A12-P06

PA - (POPL) POLYPLASTICS KK

PN - JP2971942B2 B2 19991108 DW199952 B29C51/42 010pp
- JP4201431 A 19920722 DW199236 B29C51/42 010pp

PR - JP19900334468 19901130

XA - C1992-131129

XIC - B29C-051/10 ; B29C-051/42 ; B29D-022/00 ; B29K-067/00 ; B29L-022/00

AB - J04201431 A copolymer polyester, where 5-35 mol.% of the repeat units are ester units produced from terephthalic acid or its deriv. capable of producing the ester and diol (I) and the remaining repeat units are ester units produced mainly from terephthalic acid or its deriv. capable of producing the ester and 1,4-butanediol, is melted to be moulded and quickly cooled so that a sheet with a low crystallisation degree is prep'd.. The sheet is aged at a temp. satisfying the equation (1) to produce a sheet satisfying equation (2). The sheet is thermoformed.

- In the formulae, $R = -(H_2CH_2, -CH_2-CH(CH_3)-, \text{ or } -CH(CH_3)CH_2-$. $n = 0-2$ where $T = \text{ageing temp. (deg.C)}$, (ΔH_{cc}) $a = \text{cold crystallisation heat (J/g) of the sheet after the ageing, measured at a temp. rising speed of 10 deg.C/min. by the differential colorimetry by JIS K 7121.}$
- USE/ADVANTAGE - For containers subjected to heat sterilisation, trays, heat resistant cups, protective containers, etc., due to high heat distortion resistance. The container is transparent, so that the substance contained in it can be seen from the outside.

- (Dwg.0/0)

IW - TRANSPARENT COPOLYMER POLYESTER CONTAINER PRODUCE MELT POLYESTER MOULD
RAPID COOLING LOW CRYSTAL DEGREE AGE THERMO FORMING

IKW - TRANSPARENT COPOLYMER POLYESTER CONTAINER PRODUCTION RAPID COOLING LOW CRYSTAL DEGREE AGE THERMO FORMING

NC - 001

OPD - 1990-11-30

ORD - 1992-07-22

PAW - (POPL) POLYPLASTICS KK

TI - Transparent copolymer polyester container prodn. - by melting polyester to be moulded and rapidly cooling to give low crystallisation deg., ageing and thermo-forming

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平4-201431

⑬ Int. Cl. 5

B 29 C 51/42
 B 29 D 22/00
 // B 29 K 67/00
 B 29 L 22/00

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月22日

7722-4F
 2111-4F
 4F

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全10頁)

⑮ 発明の名称 透明ポリエステル容器及びその製造法

⑯ 特願 平2-334468

⑰ 出願 平2(1990)11月30日

⑱ 発明者 川口 邦明 静岡県沼津市東間門2-4-2
 ⑲ 発明者 中根 敏雄 静岡県富士市宮島885-11
 ⑳ 発明者 小沼 弘明 静岡県清水市興津井上町371-7
 ㉑ 発明者 影山 幸彦 静岡県富士宮市源道寺町815
 ㉒ 発明者 土方 健二 静岡県三島市富士見台8-8
 ㉓ 出願人 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
 ㉔ 代理人 弁理士 古谷 韶 外3名

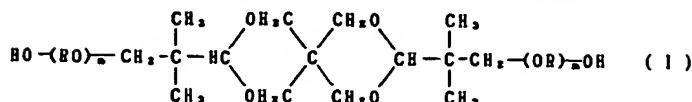
明細書

1. 発明の名称

透明ポリエステル容器及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1 繰り返し単位の5~35モル%がテレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体と下記一般式(I)で示されるジオールとのエステル単位からなり、残りの繰り返し単位が主としてテレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体と1,4-ブタンジオールとのエステル単位からなる共重合ポリエステル樹脂を溶融成形し、急冷して低結晶化度のシートを調製した後、下記式(1)となる様に選ばれた温度で熟成して下記式(2)を満足するようなシートを調製し、次いで該シートを熟成形することを特徴とする透明ポリエステル容器の製造法。

(但し、Bは-CH₂CH₂-、-CH₂-CH(CH₃)-及び

-CH(CH₃)CH₂-より選ばれる基であり、各々同一でも異なっていてもよい。nは0~2の整数であり、各々同一でも異なっていてもよい。)

式(1) $T_c \leq T_{cc}$ (℃)式(2) $(\Delta H_{cc})_a \geq 5.0$ (J/g)(但し T_c : 熟成温度 (℃))

$(\Delta H_{cc})_a$: JIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10°C/minで測定した熟成後のシートの冷結晶化熱量(J/g))

2 熟成形が下記式(3)の範囲内の温度のキャビティー金型を用いて行われる請求項1記載の透明ポリエステル容器の製造法。

式(3) $T_{cc} + 2 \leq T_c \leq T_c - 5$ (℃)(但し T_c : キャビティー金型温度 (℃))

T_{cc} : JIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10°C/minで測定した樹脂の冷結晶化温度 (℃)

T_c : JIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10°C/minで測

特開平4-201431 (2)

定した樹脂の融点(℃))

- 3 シートがT-ダイ法で成形されたものである請求項1又は2記載の透明ポリエステル容器の製造法。
- 4 シートの厚みが0.05~2.00mmである請求項1~3の何れか1項記載の透明ポリエステル容器の製造法。
- 5 請求項1~4の何れか1項記載の製造法により得られる、相対結晶化度50%以上で、120℃の加熱雰囲気下において耐熱変形性を有し、且つヘイズ値20%以下を保持する透明ポリエステル容器。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリエステル容器及びその製造法に関する、更に詳しくは高結晶性で尚且つ高温加熱雰囲気下における透明性と耐熱変形性に優れたポリエステル容器及びその製造法に関するものである。

(従来の技術とその課題)

することが至難であり、これらの両立が切望されていた。

(課題を解決するための手段)

以上の課題を解決すべく本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、原料ポリエステルとして、特定のコモノマーユニットを一定量導入したポリブチレンテレフタレート共重合体を使用し、且つこれより得たシートを特定条件で処理し、成形加工することにより、透明性と高結晶性を兼備し、加熱雰囲気下でもその透明性と耐熱性に優れた容器を提供し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

即ち本発明は、繰り返し単位の5~35モル%がテレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体と下記一般式(I)で示されるジオールとのエステル単位からなり、残りの繰り返し単位が主としてテレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体と1,4-ブタンジオールとのエステル単位からなる共重合ポリエステル樹脂を溶融成形し、急冷して低結晶化度のシートを調製し

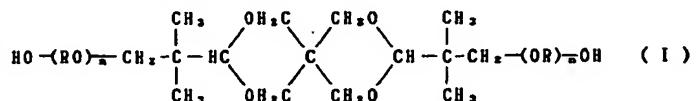
ポリブチレンテレフタレート(PBT)は機械的性質に優れ、又、耐薬品性や耐ガス透過性、耐熱性にも優れているので、近年、薬品、食品と接触しうるパッケージングの分野にも重用されている。

しかしながら、PBTはその高い結晶性のため、一般に透明の急冷シートを調製するのが困難であり、熱成形における試形性が著しく劣るため熱成形により透明性に優れた容器を得ることはできない。

一方、PBTもポリマー自体に他の構成単位を導入し、共重合体としてその結晶性を緩和することにより透明性を高めることは可能であるが、該手法により得られた透明容器は加熱により結晶化が進んで不透明になり易く、又、全く非晶性のものはPBT本来の特性が失われ、特に強度と耐熱性が著しく劣るものとなる。

このようにPBT又はその共重合体を熱成形して得られる容器は、一般に結晶性に基づく優れた物性、特に耐熱性と安定した透明性とを兼備

た後、下記式(I)となる様に選ばれた温度で熱成して下記式(2)を満足するようなシートを調製し、次いで該シートを熱成形することを特徴とする透明ポリエステル容器の製造法、及び該製造法により得られる、相対結晶化度50%以上で、120℃の加熱雰囲気下において耐熱変形性を有し、且つヘイズ値20%以下を保持する透明ポリエステル容器に関する。



(但し、Rは-CH₂CH₂-、-CH₂-CH(CH₃)-及び-CH(CH₃)CH₂-より選ばれる基であり、各々同一でも異なっていてもよい。nは0~2の整数であり、各々同一でも異なっていてもよい。)

$$\text{式(1)} \quad T_c \leq T_m \quad (\text{℃})$$

$$\text{式(2)} \quad (\Delta H_{\text{cc}})_c \geq 5.0 \quad (\text{J/g})$$

(但しT_c：熱成温度(℃)

(ΔH_{cc})_c：JIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10℃/minで測

特開平4-201431 (3)

定した熟成後のシートの冷結晶化熱量(J/g))

本発明に用いる共重合ポリエステルは、繰り返し単位の5~35モル%がテレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体と上記一般式(1)で示されるジオールとのエステル単位からなるものである。

テレフタル酸の誘導体としては例えばジメチルエステル等のジアルキルエステル又はジアシル化物が挙げられるが、特に好ましいものはジメチルエステルである。

又、一般式(1)で示されるジオールの例としては、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン(以下、スピログリコールと略称する)、スピログリコールのエチレンオキシド2モル付加体、スピログリコールのエチレンオキシド4モル付加体、スピログリコールのプロピレンオキシド2モル付加体等が挙げられ、これらのジオールは(1)式で示されるものであれ

ば二種以上を併用してもよい。

本発明を構成する共重合ポリエステル樹脂は、繰り返し単位の5~35モル%がテレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体と上記一般式(1)で示されるジオールとのエステル単位からなり、残りの繰り返し単位は主としてテレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体と1,4-ブタンジオールとのエステル単位からなるものである。

本発明を構成する共重合ポリエステル樹脂において、テレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体と上記一般式(1)で示されるジオールとのエステル単位のモル分率が5モル%よりも小さいと共重合ポリエステルの結晶化速度が高すぎるために低結晶化度のシートを調整するのが困難になり、且つガラス転移温度と冷結晶化温度との温度幅が小さい為に熱成形における加工性が著しく低下する。

一方、該繰り返し単位のモル分率が35モル%よりも大きいと熱成形により得られた容器の相

対結晶化度が低下するため容器の機械的強度や耐熱変形性の低下が顕著となり、更に後述する熟成の効果を著しく低下させるため好ましくない。特に好ましいモル分率は10~25モル%である。

又、該共重合ポリエステルを製造するのに際しては、上記の必須出発原料以外に少量の他の成分を用途に応じて用いることもできる。ここで用いられる他の成分の例としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、ジフェン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸及びこれらのジアルキルエステル又はジアシル化物、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4,4'-ジフェノール、4,4'-(1,4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エ

ーテル、2,6-ジヒドロキシナフタレンなどの芳香族二価フェノール及びこれらのエチレンオキシド2~4モル付加体、プロピレンオキシド2モル付加体、エチレングリコール、1,3-ブロバンジオール、1,5-ベンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,10-デカンジオールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール、トリメシン酸トリメチル、トリメリット酸トリメチル、トリメチロールブロバン、ペンタエリスリトールの如き三官能以上の多官能化合物、ステアリルアルコール、0-ベンゾイル安息香酸メチルの如き单官能化合物、ポリブチレングリコールの如きポリアルキレングリコール等が挙げられ、これらの一種又は二種以上を使用することが可能である。

これらの共重合ポリエステルは従来公知の縮合反応や、エステル交換反応を利用して界面重縮合や溶融重合、溶液重合等により製造するこ

特開平4-201431 (4)

とができる。又、該共重合ポリエステルの製造に際しては、必要なモノマーを一度に仕込み、溶融重合等により反応せしめてもよいが、例えば予めブチレンテレフタレートオリゴマーやポリブチレンテレフタレートを製造した後に残りの必須モノマーをこれらの存在下に重縮合させることにより得ることも可能であり、モノマー、オリゴマー及びポリマーの添加方法は限定されない。また得られた樹脂を減圧又は不活性ガス存在下において熱処理を行う固相重合法を用いることでさらに高重合度製品とすることも可能である。

成形加工性の面から共重合ポリエステル樹脂の固有粘度は0.7以上であることが望ましい。ここで固有粘度とはオルソクロロフェノール中25°Cで測定した値である。

又、本発明に用いる共重合ポリエステル樹脂には本発明の効果を阻害しない範囲で目的に応じ、他の熱可塑性樹脂を補助的に少量併用したり、一般に熱可塑性樹脂に添加される公知の物

質、すなわち、紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃助剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、可塑剤及び結晶化促進剤、結晶核剤、無機充填剤等を配合することも勿論可能である。

斯かる製造方法によって得られた共重合ポリエステル樹脂は、乾燥させたのち、T-ダイを備えた押出機にてシート状に押し出し、これをキャスティングドラム（チルロール）上に接触させ急冷することにより低結晶化、透明、且つ無配向性のシートを得ることができる。

シートの好ましい厚みについて言及するならば、シートの厚みが厚い場合にはその表面部分のみが急冷により透明化し、内部は徐冷状態となり白化しやすい傾向があり、又該シートを熱成形した場合、賦形性が悪く成形加工性を著しく損なうことになる。シートの厚みが薄すぎる場合には、シート自体の機械的強度が発揮されず実用上の優れた効果が薄れてしまう。従ってシートの好ましい厚みの範囲を数値をもって特

定すれば、0.05~2.00mmであり、より好ましくは0.10~1.00mmである。また、急冷によりシートを製造した後に所定の厚みになるように低延伸比の一軸もしくは二軸延伸を行ってもよいが、好ましくは無延伸のものが良い。

本発明においてはシート押出後、下記式(1)となるように選ばれた温度で熟成が施される。これは温水等、所定温度の熱媒中にシートを浸漬する方法や、所定温度の乾燥機中で加熱する方法、温風を吹き付ける方法や、赤外線等の輻射熱による方法などにより行われる。

式(1) $T_c \leq T_{cc}$ (°C)

(但し T_c : 熟成温度

T_{cc} : JIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10°C/minで測定した樹脂の冷結晶化温度(°C)

熟成温度が T_{cc} (°C) よりも高温であると急激な結晶化によりシートが白濁し、好ましくない。又、熟成温度が低いと極めて長時間の熟成を要し、生産性等の点で好ましくなく、熟成温度

は30°C以上であることが好ましい。

熟成のために必要な時間は、主として該共重合ポリエステル樹脂中に導入される、上記一般式(1)で示されるジオールの含有率及び熟成温度とシートの厚さにより異なる。上記一般式(1)で示されるジオールの含有率が高い程、熟成温度が低い程、或いはシートの厚さが厚い程、長い熟成時間を要する。

しかしながら、熟成時間を過度に長く取った場合、シートの結晶化が著しく進行し、熟成形の際にシートのネッキング現象等が生じ、賦形性不良、肉厚のばらつき等を起こし好ましくない。このため、熟成後のシートが下記式(2)を満足するものとなるように熟成を行う必要がある。

式(2) $(\Delta H_{cc})_c \geq 5.0$ (J/g)

(但し、 $(\Delta H_{cc})_c$ はJIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10°C/minで測定した熟成後のシートの冷結晶化熱量(J/g))

更に好ましくは $(\Delta H_{cc})_c \geq 10.0$ (J/g) がよい。

特開平4-201431 (5)

例えばコモノマーとして、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンを15.0モル%含有したPBTコポリエステルより得た0.4mm厚のシートについての好ましい熱成時間は、窒素雰囲気下で55°Cにおいて約20分、45°Cにおいて約2.5時間、40°Cにおいて約30時間、35°Cにおいて約1200時間である。

又、熱成処理は前出式(1)及び(2)を満たす範囲であれば、一定温度で保持しても、2段階以上の温度を選んでも、或いは温度を連続的に変化させても良い。

該シートは前出式(1)となる様に選ばれた温度で、且つ前出式(2)を満足するような時間範囲において一旦熟成後、更に常法の熱成形によって所望する形状の容器に成形される。本発明でいう熱成形とは、真空成形、圧空成形等の公知の成形法を総称し、使用される成形機としては、真空成形機、圧空成形機、又は真空と圧空を併用した万能成形機等が挙げられる。

た樹脂の融点(℃)

キャビティー金型温度が $T_{cc} + 2$ (℃)よりも低いと高結晶化度の容器を得難く、又、加熱時間が長くなり過ぎるため好ましくない。逆に高温にすると処理時間は短縮できるが融点に近づき過ぎると賦形性が著しく低下し、不均一な熱処理による部分的な溶融が生じる場合があり、 $T_c - 5$ (℃)以下にとどめるのが望ましい。

特に好ましい温度範囲は

$T_{cc} + 10 \leq T_c \leq T_c - 10$ (℃)である。

斯かる条件で成形を行うことによって、透明性を保ったまま結晶化が促進し該容器は高結晶性を有し、高温加熱雰囲気下でも透明性を維持することができる。

熱成形後の透明高結晶性容器の好ましい相対結晶化度(CR)を特定するならばCRが50%以上である。ここで相対結晶化度とは後記するDSC測定法により求めた値である。その相対結晶化度が50%未満であると、高温での耐熱性が著しく減少するため、最終製品の相対結晶化度が

熱成形における該シートは、ガラス転移点(T_g)以上の温度で予熱軟化せしめられ、統いて速やかに真空下又は加圧下で金型に密着させられ賦形が行われる。シートを軟化させるための予熱温度が冷結晶化温度(T_{cc})より高い場合、シートの結晶化が著しく生起するため、賦形性の不良や肉厚のバラツキが生じる。従って、好ましくは予熱温度は T_{cc} 以下に選ぶのが良い。

成形時の金型の温度範囲は下記式(3)で示される。ここで金型は、シートを密着して賦形し、且つ結晶化させるために用いられるキャビティー金型を表している。

$$\text{式(3)} \quad T_{cc} + 2 \leq T_c \leq T_c - 5 \quad (\text{℃})$$

(但し T_c : キャビティー金型温度(℃))

T_{cc} : JIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10°C/minで測定した樹脂の冷結晶化温度(℃)

T_c : JIS K7121に基づく示差熱分析法により昇温速度10°C/minで測定し

50%以上のものが実用上好ましく、本発明によれば斯かる容器の提供が可能となった。

又、容器の透明性を規定する尺度としてはヘイズ値があり、該容器の好ましいヘイズ値を規定すると20%以下であり、120°Cで加熱処理してもヘイズ値20%以下を保持するものが実用上望ましく、本発明によれば斯かる容器の提供が可能となった。

(発明の効果)

以上の如く、本発明方法により得られる容器は、以下のようないい處を有する。

1)結晶化度50%以上の高結晶性であるため、容器の耐熱性が高く、120°C程度の加熱雰囲気下においても耐熱変形性を有し、且つヘイズ値20%以下を保持するため、電子レンジ調理用食品の調理容器(オープンナブルトレイ)、耐熱カップ等として、特に内容物を外部から確認できる調理容器として有利に利用できる。又、熱殺菌を要するもの、高温の状態で内容物を注入させる容器に適している。

特開平4-201431 (6)

2) 機械的特性は損なわずに透明性を付与したことから、内容物を外部から確認できる保護用容器として使用できる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、主な特性値の測定条件は次の通りである。

(1) コモノマー導入率

トリフルオロ酢酸-d₁を溶媒とした ¹H-NMR 測定から求めた。

(2) 固有粘度

オルソクロロフェノール中で25°Cで測定した。

(3) 融点、冷結晶化温度

JIS K7121に基づき示差熱分析法(DSC)により昇温温度10°C/minで測定した。

(4) 相対結晶化度

シートをDSC測定用試料に切出し、DSC装置を用いて行った。相対結晶化度(CB)の算出は下式による。

急冷及び熱成後のシートのヘイズ値はJIS K7105に基づき積分球式HTRメーターにより測定した。又、成形体のヘイズ値は、容器側面の一部を切り出し、同様に測定した。ヘイズ値が低いほうが透明性は高い。

尚、透明性は下記の評価基準にて表した。

◎：極めて良好 ヘイズ値が5%未満

○：良好 ヘイズ値が5%以上15%未満

△：やや良好 ヘイズ値が15%以上20%以下

×：不良 ヘイズ値が20%以上

(7) 成形収縮率

次式により成形収縮率(X₁)を算出した。

$$X_1 = [(V_w - V_c)/V_w] \times 100 (\%)$$

(但し、V_c：カップ状成形体の内容量

V_w：キャビティー金型の内容量)

尚、成形性は下記の評価基準にて表した。

◎：極めて良好 0 ≤ X₁ < 2.5 (%)

○：良好 2.5 ≤ X₁ < 5.0 (%)

△：やや良好 5.0 ≤ X₁ < 7.5 (%)

×：不良 7.5 ≤ X₁ (%)

(8) 耐熱収縮率

$$CB = [(\Delta H_m - |\Delta H_{cc}|) / |(\Delta H_c)_{\text{融解}}|] \times 100 (\%)$$

[但し、ΔH_m：10°C/minで昇温測定による結晶融解熱(J/g)

ΔH_{cc}:10°C/minで昇温測定による冷結晶化ピークの転移熱(J/g)

(ΔH_c)_{融解}：改質していないPBT ホモポリマーの溶融状態から10°C/minで降温測定による結晶化熱(J/g)]

昇温測定時に冷結晶化が進行した後に結晶が融解するために、試料本来の相対結晶化度を求めるには、結晶融解熱(ΔH_m)から冷結晶化ピークの転移熱(ΔH_{cc})の絶対値を差し引くことになる。

(5) 冷結晶化热量

シートをDSC測定用試料に切出し、DSC装置を用いて、JIS K7121に基づき示差熱分析法(DSC)により昇温温度10°C/minで測定した。

(6) ヘイズ値

次式により耐熱収縮率(X₂)を算出した。

$$X_2 = [(V_c - V_w)/V_c] \times 100 (\%)$$

(但し、V_c：カップ状成形体の内容量

V_w：120°Cの温度の送風乾燥機中に10分間投入した後のカップ状成形体の内容量)

尚、耐熱収縮性は下記の評価基準にて表した。

◎：極めて良好 0 ≤ X₂ < 2.5 (%)

○：良好 2.5 ≤ X₂ < 5.0 (%)

△：やや良好 5.0 ≤ X₂ < 7.5 (%)

×：不良 7.5 ≤ X₂ (%)

(9) 容器加熱後のヘイズ値及び相対結晶化度 120°Cの温度の送風乾燥機中に10分間投入した後のカップ状成形体の一部を切り出し、JIS K7105に基づきヘイズ値を、また上記(4)の条件より相対結晶化度を求めた。尚、透明性の評価基準は上記(6)に準じて表した。

製造例1(ポリエステルAの合成)

テレフタル酸ジメチル294.3 重量部、1,4-ブタンジオール266.3 重量部、3,9-ビス(2-

特開平4-201431(7)

ドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン23.1重量部を所定量のエステル交換触媒のチタニウムテトラブトキシドと共に攪拌機及び留出管を備えた反応器に仕込み、十分に窒素置換した後、常圧下で160℃まで温度を上げ、攪拌を開始した。さらに、徐々に温度を上昇させ副生するメタノールを留去した。温度が240℃に達したところで、徐々に反応器中を減圧させ、0.1torrの圧力で3.0時間攪拌を続け、固有粘度0.90の共重合ポリエステル樹脂を得た。

統いて、該ポリエステル樹脂をペレット化し窒素気流下、190℃で固相重合を行い、固有粘度1.28の高重合度ポリエステルを得た。得られた該ポリエステルについて、上記したような特性の評価を行った。結果を表-1に示す。

製造例2、3(ポリエステルB及びCの合成)

1,4-ブタンジオール及び3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンの添加量を表-1に示す値に変えた以外は製造例1と同様に

の成形条件、シートの厚み、熱成形条件を一定にしてポリエステルA～Eの評価を行った。即ち、原料ポリエステルを90℃で5時間、送風乾燥機中で乾燥後、800mm幅のT-ダイより水冷方式の25℃の冷却ロール上に押し出した。得られたシートは厚み0.5mmであった。シートの一部を切り出し、ヘイズ値を求めた。次に該シートを表-2に示す種々の温度と時間で恒温槽中で熟成し、統いて真空成形機を用い、プラグ金型温度80℃、キャビティー金型温度100℃、成形時間15秒で真空成形を行い、深さ45mm、直径90mmのカップを成形した。各容器について、容器側面部の一部を切り出しヘイズ値を求め、又、上記方法により成形体の評価を行った。結果を表-2に示す。

比較例3

ポリエステルFから実施例1と同様の方法によりシート(厚み0.5mm)を得たが、シートは著しく白化しており、また成形材として不適であった。

実施例4～5、比較例4

重合を行い、種々の組成比の共重合ポリエステル樹脂を得た。得られた該ポリエステルについて製造例1と同様に固相重合を行い、統いて特性の評価を行った。結果を表-1に示す。

比較製造例1、2(ポリエステルD及びEの合成)

1,4-ブタンジオール及び3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンの添加量を表-1に示す値に変えた以外は製造例1と同様に重合を行い共重合ポリエステルを得た。特性の評価の結果を表-1に示す。

比較製造例3(ポリエステルFの合成)

テレフタル酸ジメチル及び1,4-ブタンジオールを表-1に示したモノマー原料比で重合を行いポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT)を得た。得られた該ポリエステルについて製造例1と同様に固相重合を行い、統いて特性の評価を行った。結果を表-1に示す。

実施例1～3、比較例1～2

原料ポリエステルの違いによる真空成形品の特性の違いを明らかにするため、T-ダイシート

熟成温度を変えた以外は、実施例3と同様にカップ状真空成形体を作製し、評価を行った。結果を表-3に示す。

実施例6～7、比較例5

熟成時間を変えた以外は、実施例3と同様にカップ状真空成形体を作製し、評価を行った。結果を表-4に示す。

実施例8～9

キャビティー金型温度及び成形時間を変えた以外は、実施例3と同様にカップ状真空成形体を作製し、評価を行った。結果を表-5に示す。

特開平4-201431(8)

表 一 1

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	比較製造例 1	比較製造例 2	比較製造例 3
ポリマーNa	A	B	C	D	E	F
DMT (重量部) *1	294.3	281.3	258.4	207.6	302.8	308.6
BD () **	266.3	248.0	215.8	144.5	278.1	286.4
SPG () ***	23.1	44.1	81.0	162.7	9.5	0
SPG導入率 (%)	5.0	10.2	20.1	50.2	2.0	0
固有粘度	1.28	1.11	1.08	0.66	1.33	1.48
Tcc (℃)	44	54	89	— *4	41	40
Tm (℃)	204	194	173	—	220	222

*1 テレフタル酸ジメチル

*2 1,4-ブタンジオール

*3 3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ

[5,5] ウンデカン

*4 観測されない

表 一 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
ポリマーNa	A	B	C	D	E
急冷品評価	透明性	◎	◎	◎	△
	相対結晶化度 (%)	39.1	33.3	29.8	— *1
熟成条件	熟成温度 (℃)	40	45	75	75
	熟成時間 (分)	5	10	15	15
熟成品評価	透明性	◎	◎	◎	△
	(△Hcc)。 (J/g)	14.7	16.9	20.1	— *2
熱成形条件	プラグ温度 (℃)	80	同左	同左	同左
	キャビティー温度 (℃)	100	同左	同左	同左
	成形時間 (秒)	15	同左	同左	同左
成形品評価	透明性	○	○	○	◎ △
	相対結晶化度 (%)	83.1	79.8	74.9	— *3
	成形性	○	◎	◎	○ ×
	耐熱収縮性	○	◎	○	× ×
加熱後の成形品評価 [120℃、10分]	透明性	○	○	○	◎ △
	相対結晶化度 (%)	83.6	79.9	75.2	— *4

* 観測されない

特開平4-201431 (9)

表 一 3

		実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 4
ポリマー No.		C	同左	同左	同左
急冷品評価	透明性	◎	同左	同左	同左
	相対結晶化度 (%)	29.8	同左	同左	同左
熟成条件	熟成温度 (°C)	75	50	80	90
	熟成時間 (分)	15	同左	同左	同左
熟成品評価	透明性	◎	◎	○	×
	(△Hcc)。 (J/g)	20.1	21.4	14.4	—*
熟成形条件	プラグ温度 (°C)	80	同左	同左	同左
	キャビティー温度 (°C)	100	同左	同左	同左
	成形時間 (秒)	15	同左	同左	同左
成形品評価	透明性	○	△	○	×
	相対結晶化度 (%)	74.9	74.4	74.9	76.0
	成形性	◎	◎	○	×
	耐熱収縮性	○	◎	△	×
加熱後の成形品評価 [120°C、10分]	透明性	○	△	○	×
	相対結晶化度 (%)	75.2	74.9	75.1	76.0

* 観測されない

表 一 4

		実施例 3	実施例 6	実施例 7	比較例 5
ポリマー No.		C	同左	同左	同左
急冷品評価	透明性	◎	同左	同左	同左
	相対結晶化度 (%)	29.8	同左	同左	同左
熟成条件	熟成温度 (°C)	75	同左	同左	—*
	熟成時間 (分)	15	5	25	—
熟成品評価	透明性	◎	◎	○	—
	(△Hcc)。 (J/g)	20.1	20.9	14.2	—
熟成形条件	プラグ温度 (°C)	80	同左	同左	同左
	キャビティー温度 (°C)	100	同左	同左	同左
	成形時間 (秒)	15	同左	同左	同左
成形品評価	透明性	○	○	○	×
	相対結晶化度 (%)	74.9	74.7	75.0	77.1
	成形性	◎	◎	○	◎
	耐熱収縮性	○	◎	○	◎
加熱後の成形品評価 [120°C、10分]	透明性	○	○	○	×
	相対結晶化度 (%)	75.2	75.2	75.4	77.4

* 急冷シート作製後、直ちに熟成形に移行した

特開平4-201431 (10)

表 一 5

		実施例 3	実施例 8	実施例 9
ポリマーNo.		C	同左	同左
急冷品評価	透明性	◎	同左	同左
	相対結晶化度 (%)	29.8	同左	同左
熟成条件	熟成温度 (°C)	75	同左	同左
	熟成時間 (分)	15	同左	同左
熟成品評価	透明性	◎	同左	同左
	(△Hcc)。 (J/g)	20.1	同左	同左
熱成形条件	プラグ温度 (°C)	80	同左	同左
	キャビティー温度 (°C)	100	80	120
	成形時間 (秒)	15	35	10
成形品評価	透明性	○	◎	○
	相対結晶化度 (%)	74.9	73.8	75.0
	成形性	◎	◎	◎
	耐熱収縮性	○	○	○
加熱後の 成形品評価 (120°C、10分)	透明性	○	◎	○
	相対結晶化度 (%)	75.2	74.0	75.2

出願人代理人 古 谷 駿
(外3名)

手 続 補 正 書 (自発)

平成3年12月19日

(1) 同25頁17行「得たが」を「を得たが」と

訂正

特許庁長官殿



1. 事件の表示

特願平2-334468号

2. 発明の名称

透明ポリエチレン容器及びその製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
ボリプラスチックス株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号
日本橋TMビル
(6389)弁理士 古谷 駿
☎ (03)3663-7808 (代)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書21頁10行「ヘイズ値が20%以上」
を「ヘイズ値が20%を越える」と訂正